

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①1 **DE 37 33 640 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 37 33 640.1
②2 Anmeldetag: 5. 10. 87
④3 Offenlegungstag: 13. 4. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
A 01 N 65/00
A 01 N 53/00
A 01 N 25/04
A 01 N 31/14
A 01 N 35/04

DE 37 33 640 A 1

⑦1 Anmelder:
Pearson & Co (GmbH & Co), 5000 Köln, DE

⑥1 Zusatz zu: P 37 17 467.3

⑦2 Erfinder:
Lekim, Dac, Dr., 5000 Köln, DE

BEST AVAILABLE COPY

⑤4 **Biologisches Insektizidspray mit Schwarzpfefferöl**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch biologische Synergiste und verbesserte Galenik, die Wirksamkeit sowie die Lagerstabilität von Pyrethrin als Insektizidspray zu erhöhen.

Es wurde eine Insektizidspray-Formulierung beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierung aus einer Mischung von Pyrethrin-Extrakt, Schwarzpfefferöl, Zusatzstoffen mit oder ohne andere ätherische Öle und Piperonylbutoxid besteht, in klare, wäßrige Emulsion gebracht und gepuffert bei einem pH-Wert von 3,0 bis 5,0 ist.

Eine derartige Insektizid-Formulierung ist biologisch gut abbaubar, nicht toxisch für Warmblüter und sehr lagerstabil. Es wurde festgestellt, daß eine Mischung von Pyrethrin und Schwarzpfefferöl die insektizide Wirkung der beiden Komponenten bei weitem übertrifft und hochwirksam gegen Insekten ist, wie durch Feldtests bewiesen wurde.

DE 37 33 640 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Patentanspruch

Eine wäßrige, biologische Insektizidspray-Formulierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formulierung aus einer Mischung von je 0,5 bis 1,0% G/G Pyrethrin-Extrakt, 0,01 bis 0,5% Schwarzpfefferöl sowie Zusatzstoffen mit und ohne anderen ätherischen Ölen und Piperonyl-butoxid besteht. Die öli-
gen Komponenten werden in eine wäßrige, klare Emulsion gebracht und durch geeignete organische Säuren bei einem pH-Wert von 3,0 bis 5,0 gehalten.

Beschreibung

Diese Zusatz-Anmeldung betrifft eine wäßrige, biologische Insektizidspray-Formulierung bestehend aus: Pyrethrin-Extrakt, Schwarzpfefferöl, Zusatzstoffen mit oder ohne anderen ätherischen Ölen und Piperonyl-butoxid in klarer, wäßriger Emulsion, gepuffert bei einem pH-Wert von 3,0 bis 5,0.

Eine derartige Insektizid-Formulierung ist biologisch gut abbaubar, nicht toxisch für Warmblüter, sehr lagerstabil und hochwirksam gegen Insekten.

Die insektizide Wirkung des Extrakts aus der Blume *Chrysanthemum cinerariae folium* Vis (synonym, *Pyrethrum cinerariae-folium* Trev.) ist seit mehreren Jahrhunderten bekannt. Insektensprays mit diesem Extrakt werden heute weltweit im Haushalt benutzt.

Das Spray kommt meistens in 25%iger Paraffinöl-Lösung in den Handel. Der klassische Synergist für Pyrethrin-Extrakte ist Piperonylbutoxid. Sesamin und ähnliche Verbindungen sowie Piperine kommen ebenfalls zum Einsatz.

Da Pyrethrin relativ instabil ist und die Synergisten wesentlich zur insektiziden Wirkung beitragen, wurden viele Versuche unternommen, die Stabilität und die synergistische Wirkung von Pyrethrin zu erhöhen (s. Patentanmeldung P 37 17 467.3).

Der Zusatz-Anmeldung zur o. g. Patentanmeldung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Schwarzpfefferöl die Wirksamkeit von Pyrethrin zu erhöhen.

Die insektizide Wirkung von schwarzem Pfeffer und dessen Komponenten ist zwar bekannt (s. z. B. Su, H. C. F., insecticidal properties of black pepper to rice weevils and cowpea weevils, J. of economic Entomology, vol 70, 18—21, 1977 sowie Su, H. C. F. and R. Horwat, isolation, identification and insecticidal properties of piper nigrum amides, J. Agr. Food Chem., vol 29, 115—118, 1981), die daraus gewonnenen ätherischen Öle sind jedoch für einen derartigen kommerziellen Einsatz zu teuer.

Der scharfe Pfeffergeschmack ist zu 90—95% auf das trans-Piperin zurückzuführen, das in den Früchten in einer Konzentration von 2—5% enthalten ist. Begleitstoffe sind Piperitin, Piperolein und Piperylin, die weniger scharf schmecken sowie Lignane, darunter Cubebin. Aus schwarzem Pfeffer kann durch Wasserdampf-Destillation etwa 1—2,5% ätherisches Öl gewonnen werden. Dieses ätherische Öl besteht aus etwa 130 Komponenten, darunter 95% Kohlenwasserstoffe (Terpenderivate wie Piven, Camphen, Limonen usw.), 15 Alkohole (Linalool, Merolidol usw.), 9 Aldehyde und Ketone (Citronellal, Earvonin) sowie verschiedene Ester und Äther. Sowohl Früchte als auch Öle sind in der Literatur aufgeführt (Hagers Handbuch der Pharm. Praxis, Band VIA, 697—704, Springer Verlag, 1977; P. H. List und L. Hörhammer).

Es wird nun überraschend festgestellt, daß eine Mi-

schung von Pyrethrin und Schwarzpfefferöl die insektizide Wirkung der beiden Komponenten bei weitem übertrifft. Die Wirkung der Mischung kann noch gesteigert werden durch Zugabe Piperonylbutoxid, Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl, einzeln oder kombiniert. Einem kommerziellen Einsatz steht nichts mehr im Wege, da hierzu nur geringe Mengen von Schwarzpfefferöl benötigt werden.

Die Mischung von Pyrethrin-Extrakt, Schwarzpfefferöl, Piperonylbutoxid, Terpentinöl, Lavendelöl und Citronellöl wird mit einem geeigneten Emulgator in eine klare Emulsion gebracht. Die Emulsion wird mit einer geeigneten organischen Säure gepuffert, und zwar in einem pH-Bereich von 3,0 bis 5,0. Diese Formulierung zeigt eine ausgezeichnete Stabilität bei Langzeitlagerung bei Raumtemperatur.

Ausführungsbeispiele der Zusatz-Anmeldung werden im folgenden näher beschrieben.

Beispiel

Pyrethrum-Extrakt	0,50 g
Schwarzpfefferöl	0,10 g
Piperonylbutoxid	0,50 g
Ätherische Öle*)	0,50 g
Cremophor RH 410	10,00 g
Zitronensäure	0,08 g
Tri-Kalium-citrat	0,18 g
E-Wasser	88,14 g
Gesamt	100,00 g

*) Ätherische Öle:
Terpentinöl: 1 Teil
Lavendelöl: 1 Teil
Citronellöl: 1 Teil

Nacheinander werden in ein geeignetes Gefäß Cremophor RH 410, Pyrethrum-Extrakt, Schwarzpfefferöl, Piperonylbutoxid eingewogen und homogen gerührt. Die bereits fertiggestellte Mischung der ätherischen Öle wird langsam unter Rühren und leichtem Erwärmen auf ca. 30—35°C hinzugegeben.

Zitronensäure und Tri-Kalium-citrat werden in Wasser gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zugegeben. Falls notwendig, wird mit KOH- bzw. HCl-Lösung auf pH 4,0 eingestellt. Man erhält eine klare, gelblich gefärbte Lösung mit einem pH-Wert von 4,0, die sofort verwendet werden kann.

Die insektizide Wirkung der Formulierung gemäß Beispiel wurde gegen gängige Formulierungen bei der Stubenfliege (*Musca vulgaris*) getestet. Das Ergebnis ist wie folgt:

Effektivität*)

Formulierung gemäß Beispiel	80—100
Formulierung gemäß Beispiel, jedoch ohne Pfefferöl	15—20
Formulierung gemäß Beispiel, jedoch ohne Pyrethrum-Extrakt	10—15

*) % der immobilisierten Fliegen, 3 Minuten nach Besprühen (0,5 ml in 15 Liter Luftvolumen).

Das Insektizid-Spray ist hautfreundlich (keine Erythembildung oder Hautreizung) bei Menschen und Tieren, was durch dermatologische Prüfungen festgestellt

wurde. Als erwünschter Nebeneffekt ist eine Hemmwirkung gegen Bakterien und Fungi zu erwähnen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)